

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ГЕТЕРОГЕННО КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ СТАТИСТИЧЕСКОГО ПОДХОДА

И.С. Бондарчук

Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор И.А. Курзина

Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, ivanich_91@mail.ru

Кинетическое уравнение входит как один из основных элементов математического описания химических процессов. К примеру, для определения каталитической активности проводится исследование кинетики изучаемой реакции в присутствии катализатора. Одной из целей этих исследований является получение кинетических параметров для дальнейшего моделирования и перехода к практике.

В гетерогенном катализе свойство катализатора ускорять реакцию обычно определяют скоростью v выхода продукта в единицу времени, отнесенному к единице массы катализатора [1]. Если в реакции участвуют два газообразных вещества с давлениями p_1 и p_2 , то скорость процесса может быть описана кинетическим уравнением

$$v = k \cdot \frac{p_1^2 \cdot p_2}{(\sqrt{p_1} + b_1 \cdot p_1 + b_2 \cdot p_2)^2} \quad (1)$$

где k – константа скорости, b_1 и b_2 – адсорбционные константы.

Задача идентификации состоит в определении параметров k , b_1 и b_2 по экспериментальным данным. Традиционный подход к решению указанной задачи заключается в линеаризации исходного уравнения (1) и анализа зависимостей из полученных для двух пар значений опытных данных графиков при различных значениях аргументов. По отсекаемым на оси ординат отрезкам находятся b_1 и k , а по тангенсу угла наклона прямой определяется b_2 [1].

Предлагаемый в настоящем докладе подход, являющийся развитием работ [2–4], состоит в подборе таких адсорбционных констант b_1 и b_2 , при которых разброс вычисленной серии k_i значений эффективных констант скорости реакции

$$k_i = v_i \cdot \frac{(\sqrt{p_{1i}} + b_1 \cdot p_{1i} + b_2 \cdot p_{2i})^2}{p_{1i}^2 \cdot p_{2i}} \quad (2)$$

стремится к минимуму для всех $i = 1, \dots, N$ экспериментальных значений.

Для реализации предлагаемого алгоритма

эффективным и практичным инструментом является надстройка «Поиск решения» (Solver) электронных таблиц MS Excel, которая является составной частью стандартного пакета программного обеспечения MS Office. Решение указанной задачи достигается методом нелинейного обобщенного понижающего градиента путем варьирования адсорбционных констант b_1 и b_2 через минимизацию целевой функции, представляющей собой коэффициент вариации

$$F(b_1, b_2) = \frac{1}{k} \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (k_i - \bar{k})^2 \right]^{0.5} \rightarrow \min, \quad (3)$$

$$\text{где } \bar{k} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N k_i$$

В MS Excel коэффициент вариации рассчитывается как отношение статистических функций стандартного отклонения и среднего значения: СТАНДОТКЛОН.Г(<данные>)/СРЗНАЧ(<данные>).

Сравнение традиционного подхода с предлагаемым проводилась на экспериментальных данных по реакции гидрирования толуола на катализаторе Pt/SiO₂, приведенных в [3]. Сопоставление результатов вычислений показало различие расчетных значений k – на 11%, b_2 и b_1 в среднем на 5–7% при более точной (в два раза) аппроксимации зависимости для скорости реакции.

Таким образом, предложен новый подход к решению задачи идентификации параметров для гетерогенно-каталитических реакций. Реализация решения осуществляется инструментарием электронных таблиц MS Excel надстройкой «Поиск решения» (Solver), установленным практически на всех персональных компьютерах. На примере идентификации по экспериментальным данным параметров для гетерогенно-каталитических реакций описан алгоритм, а также представлены результаты решения поставленной задачи как оптимизационной, когда минимизируется разброс одного из идентифицируемых искомым параметров. В отличие от

традиционного, предлагаемый подход отличается простотой реализации вычислений и более

высокой (на 11 %) точностью идентификации константы скорости реакции.

Список литературы

1. Колпакова Н.А., Романенко С.В., Колпаков В.А. *Сборник задач по химической кинетике (2-е издание)*. – Томск: Изд-во ТПУ, 2013. – 246с.
2. Бондарчук С.С., Бондарчук И.С., Курзина И.А., Федорова В.А. // *Уровневая подготовка специалистов: электронное обучение и открытые образовательные ресурсы: сборник трудов I Всероссийской научно-методической конференции*. – Томск: Изд-во ТПУ, 2014. – С.178–180.
3. Бондарчук И.С., Федорова В.А. // *Перспективы развития фундаментальных наук: труды XI Международной конференции студентов и молодых учёных*. – Томск: Изд-во ТПУ, 2014. – С.555–557.
4. Бондарчук И.С., Курзина И.А., Бондарчук С.С. // *Высшее образование сегодня*, 2014. – №9. – С.22–24.

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ И КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ С ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИЕЙ

В.А. Вернадская, М.А. Тойкка

Научный руководитель – к.х.н., доцент М.А. Тойкка

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии

198504, Россия, г. Санкт-Петербург, Петергоф, пр. Университетский 26, vivlika@yandex.ru

Настоящая научная работа посвящена исследованию критических явлений в системах с одновременным фазовым и химическим равновесием. Такие системы позволяют достичь существенного повышения степени конверсии реагентов, снижения энергетических затрат и экологических рисков. Широкое применение знаний о составах критических фаз нашли в химической технологии, особенно в области промышленных методов органического синтеза растворителей. Информация о критических точках необходима для организации промышленных процессов, таких как реакционная ректификация (методы разделения и очистки веществ).

Критические явления – аномалии, наблюдающиеся в фазовых переходах в критических точках [1]. В таких точках физические свойства системы уникальны, меняется также и кинетика химических процессов – скорость гетерогенной реакции в диффузионной области протекания перестает зависеть от состава системы [2]. Экспериментально исследовать критические фазы оказывается затруднительным – известно, что критическая точка является точкой пониженной стабильности [3], флуктуации чрезвычайно чувствительны

к возмущениям различной физической природы. В настоящей работе исследование критических явлений проводилось наглядным и простым в использовании методом изотермического титро-

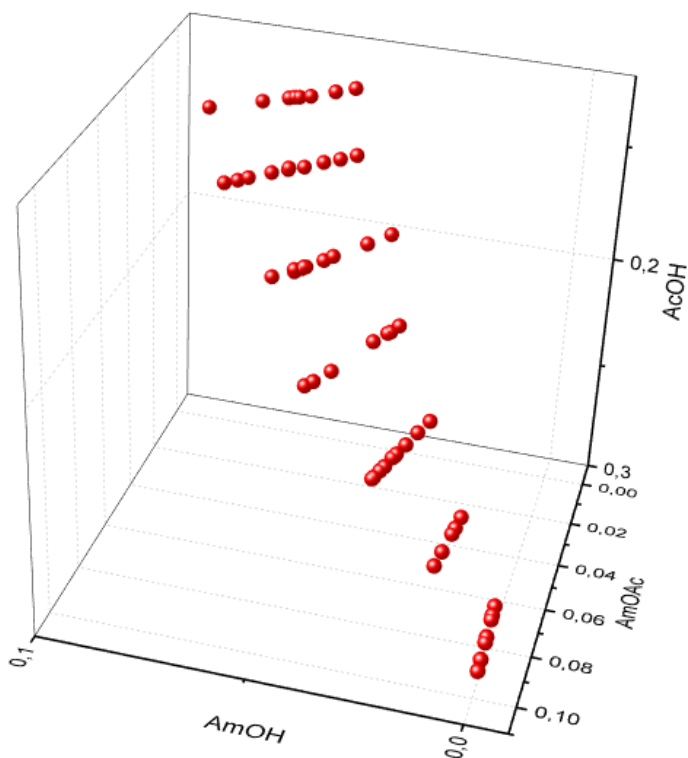


Рис. 1. Критическая поверхность в системе уксусная кислота – амиловый спирт – амилацетат – вода при 303,15 К